

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-214566

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>H 01 M 6/16  
10/40

識別記号

A  
A

庁内整理番号

8222-5H  
8939-5H

⑬ 公開 平成3年(1991)9月19日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 非水系電解液電池

⑯ 特 願 平2-10197

⑰ 出 願 平2(1990)1月18日

⑱ 発 明 者 渡 辺 浩 志 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内  
⑱ 発 明 者 吉 村 精 司 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内  
⑱ 発 明 者 古 川 修 弘 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内  
⑲ 出 願 人 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地  
⑲ 代 理 人 弁理士 中 島 司 朗

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

非水系電解液電池

## 2. 特許請求の範囲

(1) リチウム又はリチウム合金から成る負極と、正極と、有機溶媒にリチウム塩を溶解させた非水系電解液とを有する非水系電解液電池において、

前記非水系電解液の有機溶媒には、少なくとも環状炭酸エステルとラクトンとS-O結合を有する溶媒とが含有されていることを特徴とする非水系電解液電池。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は二酸化マンガン等から成る正極と、リチウム又はリチウム合金から成る負極と、非水系電解液とを備えた非水系電解液一次電池及び非水系電解液二次電池に関し、特に非水系電解液に関するものである。

## 従来の技術

この種の電池は、高電圧、高エネルギー密度を

有するので、近年、様々な用途に用いられている。加えて、上記電池は水溶液系電解液を用いた電池と比べて保存特性等に優れており、高信頼性を有するという利点もある。

しかしながら、負極に用いられるリチウムは還元性が非常に高いため、電解液と接触してリチウムの表面に電解液の還元成分から成る皮膜が生成することになる。この場合、上記皮膜の性質によって、電解液の反応が抑制される等の不都合が生じることがあるため、皮膜の性質は電池の保存特性等に多大の影響を与えることになる。特に、長期保存においては重要な影響を及ぼす。

ここで、上記皮膜の性質は、電解液の種類と密接な関係があることが一般に知られており、現在でも種々の溶媒や添加剤についての研究が盛んに行われている。しかしながら、未だ充分な特性を有する電解液を見出すことができない。

## 発明が解決しようとする課題

本発明はかかる現状に鑑みてなされたものであり、保存特性や放電特性(二次電池の場合には充

放電特性)や二次電池におけるサイクル特性に優れる非水系電解液電池を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

本発明は上記目的を達成するために、リチウム又はリチウム合金から成る負極と、正極と、有機溶媒にリチウム塩を溶解させた非水系電解液とを有する非水系電解液電池において、前記非水系電解液の有機溶媒には、少なくとも環状炭酸エステルとラクトンとS-O結合を有する溶媒とが含有されていることを特徴とする。

#### 作用

上述した如く、リチウムの表面は電解液の還元生成物である薄い皮膜によって覆われており、この皮膜の性質によって電池の特性が異なることになる。例えば、この皮膜が非常に緻密で且つイオン絶縁性のものであれば、保存特性はある程度向上するが、電池の内部インピーダンスが上昇し、更に充分な放電特性(二次電池の場合には充放電特性)を得ることができない。また、上記皮膜と

えられる。

この中でも、上記構成に示すように、溶媒に少なくとも環状炭酸エステルとラクトンとS-O結合を有する溶媒とが含有されている場合には、飛躍的に向上することが認められた。

これは、以下に示す2つの理由によるものと考えられる。

①環状炭酸エステルの還元生成物の1つである炭酸リチウムから成る皮膜と、ラクトンの還元生成物の1つである酸化リチウムから成る皮膜とが緻密であるため、電解液とリチウムとの反応がリチウム内部まで進行しない。

②S-O結合を有する化合物の作用で、皮膜中にイオンが分布した複合体となり、この結果リチウムイオン導電性に優れる。

このような理由によって、放電特性(二次電池の場合には充放電特性)や温度特性が優れると共に保存特性を向上させることができる。

尚、このような効果は、一次電池、二次電池を問わず発現するものであるが、特に二次電池にお

リチウムとの密着性が充分でない場合には、皮膜が脱落し易くなるため、新たに出現するリチウム表面が電解液と反応し、負極容量が低下したり、長期の保存による特性が劣化する。

このようなことを考慮すれば、上記皮膜としては以下に示すような特性を有することが望ましい。

①リチウム表面への密着性に優れ且つ緻密である。

このような特性を有していれば、電解液とリチウムとの反応がリチウム内部まで進行するのを防ぐことができる。

②イオン導電性に優れている。

このような特性を有していれば、電池の内部インピーダンスが上昇するのを抑制することができる。

そこで、本発明者は、電解液の溶媒として種々の溶媒を混合した混合溶媒を用いることについて検討した。その結果、ある種の混合溶媒で、放電特性や温度特性が優れると共に保存特性も向上することを見出した。これは、混合溶媒を用いると単独溶媒で生成する表面皮膜よりも、上記特性に優れた皮膜が生成するという理由によるものと考え

いては、充電時に析出する活性なリチウムが電解液と反応するのを抑制することができるため、サイクル寿命も向上させることができる。

#### 第1実施例

本発明の第1実施例を、第1図及び第2図に基づいて、以下に説明する。尚、本実施例及び次の第2実施例においては、非水系電解液二次電池について述べる。

#### 〔実施例〕

第1図に示すように、リチウム-アルミニウム合金から成る負極2は負極集電体7の内面に圧着されており、この負極集電体7はステンレスから成る断面略コ字状の負極缶5の内底面に固着されている。上記負極缶5の周端はポリプロピレン製の絶縁パッキング8の内部に固定されており、絶縁パッキング8の外周にはステンレスから成り上記負極缶5とは反対方向に断面略コ字状を成す正極缶4が固定されている。この正極缶4の内底面には正極集電体6が固定されており、この正極集電体6の内面には正極1が固定されている。この

正極1と前記負極2との間には、ポリプロピレン製多孔膜から成り電解液が含浸されたセパレータ3が介装されている。この電解液としては、エチレンカーボネート（以下、ECと略す）と、γ-ブチロラクトン（以下、GBLと略す）と、スルホラン（以下、SLFと略す）と、1,2-ジメトキシエタン（以下、DMEと略す）との混合溶媒に過塩素酸リチウム（ $\text{LiClO}_4$ ）を1モル/ℓの割合で溶解したものを用いている。尚、ECとGBLとSLFとDMEとの混合比は、体積比で10:10:10:70である。また、電池寸法は直径24.0mm、厚み3.0mmである。

上記正極1は、活物質であるマンガン酸化物85重量部に、導電剤としてのアセチレンブラック10重量部と、結着剤としてのフッ素樹脂粉末5重量部とを加えてこれらを充分に混合した後、この混合物を加圧成型することにより作製している。

このようにして作製した電池を、以下(A)電池と称する。

(比較例)

第1表

電池の種類	電池内部のインピーダンス(Ω)	
	保存前	保存後
(A) 電池	6~7	10~12
(W) 電池	6~7	14~19

上記第1表より明らかなように、保存前では両電池の差は認められないが、保存後には(W)電池は(A)電池に比べて電池内部のインピーダンスが著しく高くなっていることが認められる。

(実験II)

上記本発明の(A)電池及び比較例の(W)電池の保存前後における電池の放電特性を調べたので、その結果を第2図に示す。

第2図から明らかなように、保存前は(A)電池、(W)電池共に同等の特性を示しているが、保存後は(W)電池は(A)電池に比べて特性が劣化していることが認められる。

## 第2実施例

本発明の第2実施例を、第3図及び第4図に基

電解液の溶媒として、ECとDME（混合比は体積比で30:70）との混合溶媒を用いる他は、上記実施例と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下(W)電池と称する。

(実験I)

上記本発明の(A)電池及び比較例の(W)電池の保存前後における電池内部のインピーダンスの変化を調べたので、その結果を下記第1表に示す。

尚、実験条件は、充電電流2mAで3時間充電した後、放電電流2mAで3時間放電するというサイクルを5.0サイクル繰り返した後、温度60℃の雰囲気中で40日間保存するという条件である。

(以下、余白)

づいて、以下に説明する。

(実施例)

電解液として、プロピレンカーボネート（以下、PCと略す）とGBLとSLFとDMEとの混合溶媒（混合比は体積比で10:10:10:70）に、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ）を1モル/ℓの割合で溶解した電解液を用いる他は、上記第1実施例の実施例と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下(B)電池と称する。

(比較例)

電解液の溶媒として、PCとDME（混合比は体積比で30:70）を用いる他は、上記第1実施例の実施例と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下(X)電池と称する。

(実験I)

上記本発明の(B)電池と比較例の(X)電池とのサイクル特性を調べたので、その結果を第3

図に示す。尚、実験条件は、充電電流 2 mA で 3 時間充電した後、放電電流 2 mA で 3 時間放電するという条件である。

第 3 図から明らかなように、(B) 電池は (X) 電池に比べてサイクル特性に優れていることが認められる。

#### (実験 II)

上記 (B) 電池と (X) 電池との保存前後における放電特性を調べたので、その結果を第 4 図に示す。尚、実験条件は前記第 1 実施例の実験 I に示す条件と同様の条件である。

第 4 図から明らかなように、保存前は (B) 電池、(X) 電池共に同等の特性を示しているが、保存後は (X) 電池は (B) 電池に比べて特性が劣化していることが認められる。

#### 第 3 実施例

本発明の第 3 実施例を、第 5 図及び第 6 図に基づいて、以下に説明する。尚、本実施例及び次の第 4 実施例においては、非水系電解液一次電池について述べる。

池と称する。

#### (比較例)

電解液の溶媒として、PC と D $\bar{O}$ XL (混合比は体積比で 40 : 60) を用いる他は、実施例と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下 (Y) 電池と称する。

#### (実験 I)

上記本発明の (C) 電池と比較例の (Y) 電池との放電特性を調べたので、その結果を第 5 図及び第 6 図に示す。尚、第 5 図は電池組立後直ちに放電したときのグラフであり、第 6 図は電池組立後 60 °C で 3 ヶ月保存した後に放電したときのグラフである。また、実験条件は、共に 500  $\Omega$  の定抵抗で放電するという条件である。

第 5 図及び第 6 図より明らかなように、電池組立後直ちに放電したときには両電池の性能は同等であるが、保存した後に放電したときには、(C) 電池は (Y) 電池に比べて特性が格段に向上していることが認められる。即ち、(C) 電池で

#### (実施例)

先ず、350 ~ 430 °C の温度範囲で熱処理した二酸化マンガンを活物質とし、この活物質と導電剤としてのカーボン粉末と結着剤としてのフッ素樹脂粉末とを 85 : 15 : 5 の重量比で混合する。次に、この混合物を加圧成型し、更に 250 ~ 350 °C の温度範囲で熱処理することにより正極を作製した。一方、リチウム金属を所定寸法に打ち抜くことにより負極を作製した。次いで、上記正極と負極とを、フェライト系ステンレス鋼 (SUS430) から成る電池缶内に装填し、更に電解液を電池缶内に注入した。上記電解液としては、PC と GBL と SLF と 1, 3 - ジオキソラン (以下、D $\bar{O}$ XL と略す) との混合溶媒に過塩素酸リチウム (LiClO $_4$ ) を 1 モル /  $\ell$  の割合で溶解したものを用いている。尚、PC と GBL と SLF と D $\bar{O}$ XL との混合比は、体積比で 20 : 10 : 10 : 60 である。また、電池寸法は、直径 20 mm、厚さ 2.5 mm である。

このようにして作製した電池を、以下 (C) 電

池は高温で長期に亘って保存した後であっても、殆ど性能劣化を生じないことが伺える。

#### (実験 II)

上記 (C) 電池と (Y) 電池とを、上記実験 I と同様の条件で保存し、保存前後における電池の内部インピーダンスの変化を調べたので、その結果を下記第 2 表に示す。

第 2 表

電池の種類	電池内部のインピーダンス ( $\Omega$ )	
	保存前	保存後
(C) 電池	10 ~ 13	11 ~ 15
(Y) 電池	10 ~ 13	17 ~ 24

上記第 2 表より明らかなように、保存前では両電池の差は認められないが、保存後には (Y) 電池は (C) 電池に比べて電池内部のインピーダンスが著しく高くなっていることが認められる。

#### 第 4 実施例

本発明の第 4 実施例を、第 7 図に基づいて、以下に説明する。

## (実施例)

電解液として、ECとGBLとジメチルスルホキシド（以下、DMSOと略す）とテトラヒドロフラン（以下、THFと略す）との混合溶媒（混合比は体積比で20:10:10:60）に、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>を1モル/lの割合で溶解させた電解液を用いる他は、上記第3実施例の実施例と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下(D)電池と称する。

## (比較例)

電解液の溶媒として、ECとGBLとDMEとの混合溶媒（混合比は体積比で20:20:60）を用いる他は、上記実施例と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下(Z)電池と称する。

## (実験)

上記本発明の(D)電池と比較例の(Z)電池とを60℃で3ヶ月保存した後、500Ωの定抵抗

抗で放電して放電特性を調べたので、その結果を第7図に示す。

電池組立後直ちに放電したときには両電池の性能は同等であるが、(図示せず)、第7図に示すように、保存した後に放電したときには、(D)電池は(Z)電池に比べて特性が格段に向上していることが認められる。

尚、本発明に用いる環状炭酸エステルとしては上記実施例に示すEC、PCの他ブチレンカーボネート等があり、ラクトンとしてはGBLの他γ-ブチロラクトンやε-バレロラクトン等があり、S-O結合を有する溶媒としてはDMSO、SLFの他ジメチルスルホンやジメチルサルファイト等がある。

また、これらの混合比は各溶媒によって若干異なるが、一般的には、少なくとも5vol%以上以上混合されていることが望ましい。

更に、前記実施例に示す如く、上記3つの成分の混合溶媒の他に、DMEやTHF等の低沸点で低粘度の溶媒を混合するのが望ましい。但し、そ

の種類や混合比率によって、本発明の効果が損なわれるものではない。

発明の効果

以上説明したように本発明によれば、リチウム表面に生成される皮膜が緻密であり且つリチウムイオン導電性に優れている。したがって、放電特性（二次電池の場合には充放電特性）や温度特性が優れると共に、保存特性を向上させることができる。

加えて、二次電池においては、充電時に析出する活性なリチウムが電解液と反応するのを抑制することができるため、サイクル寿命を向上させることができる等の効果を奏する。

## 4. 図面の簡単な説明

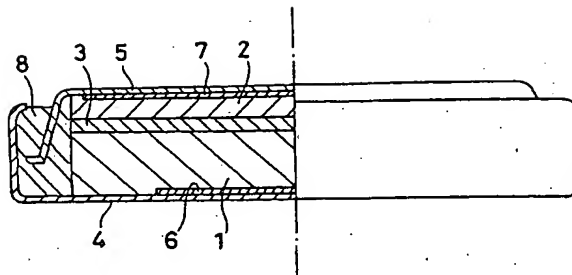
第1図は本発明の一例である非水系電解液二次電池を示す半断面図、第2図は本発明の(A)電池及び比較例の(W)電池の保存前後における電池の放電特性を示すグラフ、第3図は本発明の(B)電池と比較例の(X)電池とのサイクル特性を示すグラフ、第4図は(B)電池と(X)電

池との保存前後における放電特性を示すグラフ、第5図及び第6図は本発明の(C)電池と比較例の(Y)電池との放電特性を示すグラフであり、第5図は電池組立後直ちに放電したときのグラフであり、第6図は電池組立後60℃で3ヶ月保存した後に放電したときのグラフ、第7図は本発明の(D)電池と比較例の(Z)電池との放電特性を示すグラフ。

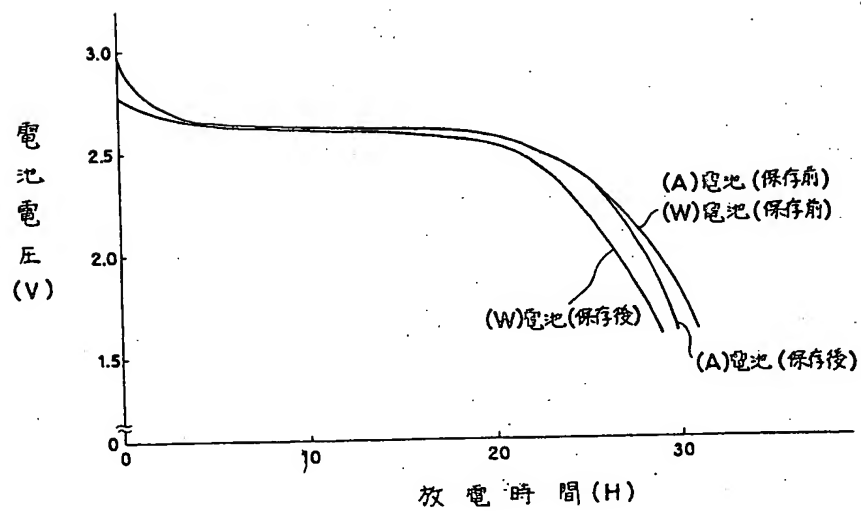
1…正極、2…負極、3…セパレータ。

特許出願人：三洋電機 株式会社  
代理人：弁理士 中島司朗

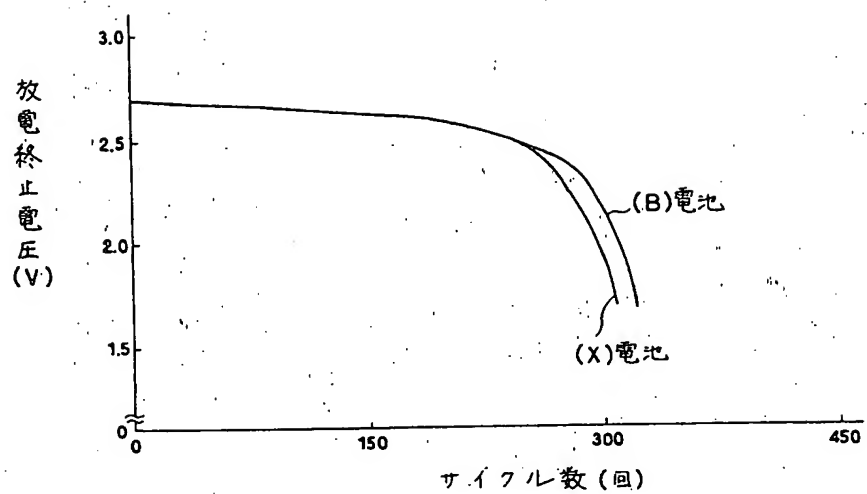
第 1 図



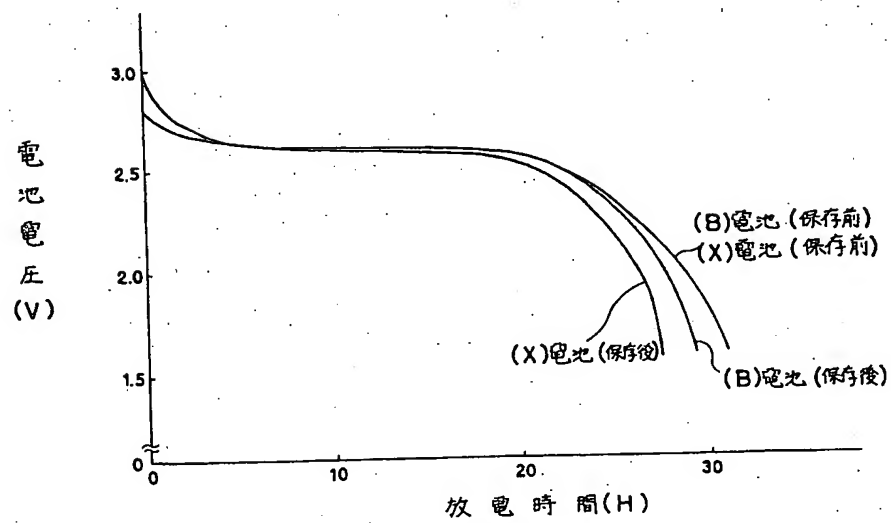
第 2 図



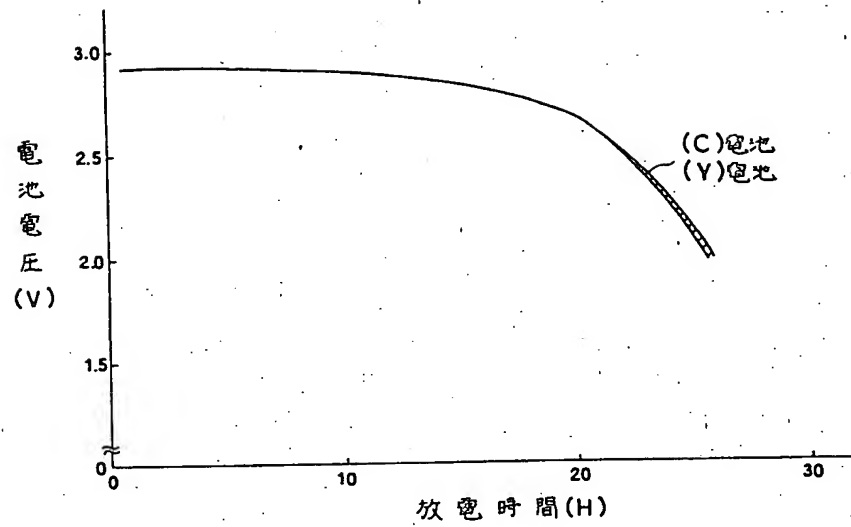
第 3 図



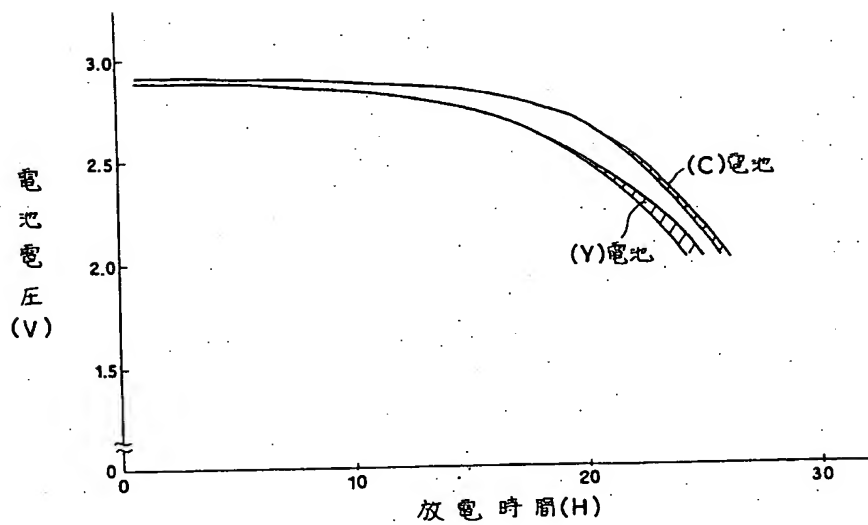
第 4 図



第 5 図

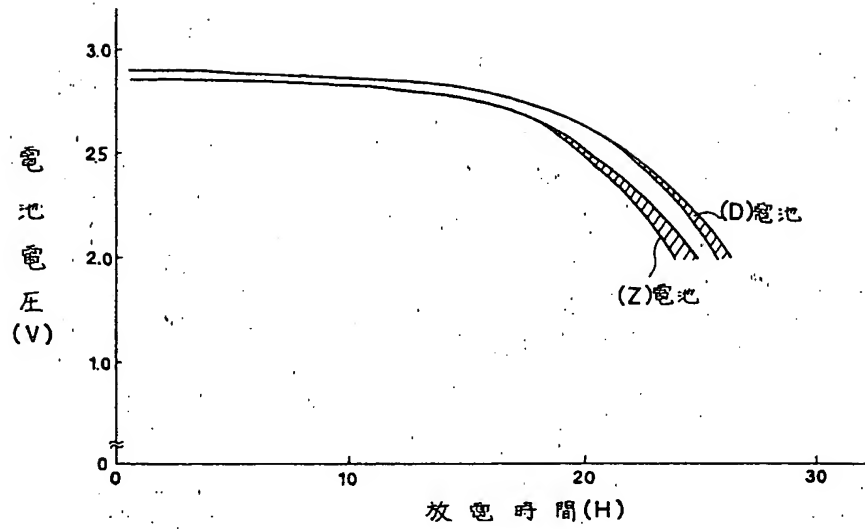


第 6 図





第 7 図



手続補正書 (自発)

平成 2 年 1 1 月 5 日

特許庁長官 殿



1. 事件の表示

平成 2 年特許願第 1 0 1 9 7 号

2. 発明の名称

非水系電解液電池

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 守口市京阪本通 2 丁目 1 8 番地

名 称 (188) 三洋電機株式会社

代表者 井 植

殿



連絡先: 電話 (東京) 837-6239 知的財産センター駐在 山崎

4. 補正の対象

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

5. 補正の内容

(1) 明細書第 2 頁第 9 行目乃至第 10 行目、  
「等の不都合が生じることがある」とあるのを、  
「等の効果を奏することがある」と、補正する。

(2) 明細書第 16 頁第 11 行目、  
「アーバレロラクトン」とあるのを、  
「アーバレロラクトン」と、補正する。

(2.11.7)

3-214566

## Specification

### 1. Title of the Invention

NON-AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

### 2. Claim

(1) A non-aqueous electrolyte battery comprising a negative electrode made of lithium or lithium alloy, a positive electrode and a non-aqueous electrolyte having a lithium salt dissolved in an organic solvent, wherein the organic solvent of the non-aqueous electrolyte comprises at least a cyclic carboxylic acid ester, lactone and a solvent having S-O bond incorporated therein.

### 3. Detailed Description of the Invention

#### Industrial Field of Application

The present invention relates to a non-aqueous electrolyte primary battery and non-aqueous electrolyte secondary battery comprising a positive electrode made of manganese dioxide or the like, a negative electrode made of lithium or lithium alloy and a non-aqueous electrolyte and more particularly to a non-aqueous electrolyte.

#### Related Art

This type of a battery has a high voltage and a high energy density and thus has recently been used for various purposes. In addition, the aforementioned battery is excellent in storage properties, etc. as compared with batteries comprising an

aqueous electrolyte and thus is also advantageous in that it has a high reliability.

However, since lithium used in the negative electrode has a very high reducing power, a film of reduced components of the electrolyte is formed on the surface of lithium when the electrolyte is brought into contact with the negative electrode. In this case, some properties of the film can cause troubles such as inhibition of reaction of the electrolyte. Therefore, the properties of the film have a great effect on the storage properties and other properties of the battery, particularly during prolonged storage.

It is generally known that the properties of the aforementioned film are closely related to the kind of the electrolyte. Extensive studies have been being made of various solvents and additives. However, no electrolytes having sufficient properties have been found.

#### Problems that the Invention is to Solve

The invention has been worked out under these circumstances. An aim of the invention is to provide a non-aqueous electrolyte battery excellent in storage properties, discharge performance (charge and discharge performance in the case of secondary battery) and cycle life performance for secondary battery.

#### Means for Solving the Problems

In order to accomplish the aforementioned aim, the

invention concerns a non-aqueous electrolyte battery comprising a negative electrode made of lithium or lithium alloy, a positive electrode and a non-aqueous electrolyte having a lithium salt dissolved in an organic solvent, wherein the organic solvent of the non-aqueous electrolyte comprises at least a cyclic carboxylic acid ester, lactone and a solvent having S-O bond incorporated therein.

#### Action

As mentioned above, the surface of lithium is covered by a thin film which is a reduction product of the electrolyte and some properties of the film make difference in performance from battery to battery. For example, when this film is very dense and ionically insulating, the resulting battery exhibits somewhat enhanced storage properties but has a raised internal impedance and cannot be provided with a sufficient discharge performance (charge and discharge performance in the case of secondary battery). Further, when the adhesion between the aforementioned film and lithium is not sufficient, the film can be easily exfoliated and the resulting exposed surface of the lithium electrode then reacts with the electrolyte, causing drop of capacity of negative electrode or deterioration of battery performance after prolonged storage.

Taking into account these factors, the aforementioned film preferably has the following performances.

- (1) To have an excellent adhesion to the surface of the lithium

electrode and a high density

When the film has such a performance, the progress of reaction of the electrolyte with lithium into the interior of lithium can be prevented.

(2) To have an excellent ionic conductivity

When the film has such a performance, the rise of the internal impedance of the battery can be prevented.

The inventors then made studies of the use of a mixture of various solvents as a solvent of the electrolyte. As a result, it was found that a certain kind of mixed solvent provides the battery with excellent discharge performance and temperature characteristics as well as enhanced storage properties. This is probably because the use of such a mixed solvent allows the formation of a film which is superior to that formed with a single solvent in the aforementioned performances.

In particular, it was recognized that when the solvent comprises at least a cyclic carboxylic acid ester, lactone and a solvent having S-O bond incorporated therein as described in the aforementioned constitution, these performances are drastically enhanced.

This is probably attributed to the following two reasons.

(1) Since the film made of lithium carbonate which is one of reduction products of cyclic carboxylic acid ester and the film made of lithium oxide which is one of reduction products of

lactone are dense, the reaction of the electrolyte with lithium doesn't proceed into the interior of lithium.

(2) The action of the compound having S-O bond causes the production of a composite having ions distributed in a film, resulting in the formation of a film having an excellent lithium ion conductivity.

For these reasons, batteries can be obtained which exhibit excellent discharge performance (charge and discharge performance in the case of secondary battery) and temperature characteristics as well as improved storage characteristics.

The aforementioned effect can be exerted regardless of which the battery is primary or secondary. In particular, in secondary batteries, the reaction of active lithium separated out during charge with the electrolyte can be inhibited. Thus, the secondary batteries can be provided with an enhanced cycle life performance as well.

#### First Example

The first example of the invention will be described in connection with Figs. 1 and 2. The present example and the following second example will be described with reference to non-aqueous electrolyte secondary battery.

#### [Example]

As shown in Fig. 1, a negative electrode 2 made of lithium-aluminum alloy is contact-bonded to the inner surface of a negative collector 7 which is contact-bonded to the inner

bottom surface of a negative electrode can 5 having a substantially U-shaped section made of stainless steel. The peripheral edge of the aforementioned negative electrode can 5 is fixed to the interior of an insulating packing 8 made of polypropylene to the periphery of which a positive electrode can 4 made of stainless steel which has a substantially U-shaped section facing in the direction opposite that of the negative electrode can 5 is fixed. To the inner bottom surface of the positive electrode can 4 is fixed a positive collector 6 to the inner surface of which a positive electrode 1 is fixed. A separator 3 made of a porous polypropylene membrane impregnated with an electrolyte is provided interposed between the positive electrode 1 and the aforementioned negative electrode 2. As this electrolyte there is used one having lithium perchlorate ( $\text{LiClO}_4$ ) dissolved in a mixture of ethylene carbonate (hereinafter abbreviated as "EC"),  $\gamma$ -butyrolactone (hereinafter abbreviated as "GBL"), sulfolane (hereinafter abbreviated as "SLF") and 1,2-dimethoxyethane (hereinafter abbreviated as "DME") in a proportion of 1 mol/l. The mixing ratio of EC, GBL, SLF and DME by volume is 10 : 10 : 10 : 70. The battery dimension comprises 24.0 mm in diameter and 3.0 mm in thickness.

The aforementioned positive electrode 1 is prepared by adding 10 parts by weight of acetylene black as an electrically-conducting material and 5 parts by weight of a

fluororesin powder as a binder to 85 parts by weight of manganese oxide as an active material, thoroughly kneading the mixture, and then pressure-molding the mixture.

The battery thus obtained will be hereinafter referred to as "battery (A)".

[Comparative Example]

A battery was prepared in the same manner as in the aforementioned example except that as the electrolyte solvent there was used a 30 : 70 (by volume) mixture of EC and DME.

The battery thus prepared will be hereinafter referred to as "battery (W)".

[Experiment I]

The aforementioned inventive battery (A) and comparative battery (W) were each examined for change of internal impedance from before to after storage. The results are set forth in Table 1 below.

Referring to experiment conditions, the batteries were each charged with a current of 2 mA for 3 hours, and then discharged with a current of 2 mA for 3 hours. This cycle was repeated 50 cycles. The batteries were each then stored at a temperature of 60°C for 40 days.

Table 1

Type of battery	Internal impedance of battery ( $\Omega$ )	
	Before storage	After storage
Battery (A)	6 to 7	10 to 12
Battery (W)	6 to 7	14 to 19

As can be seen in Table 1 above, there can be recognized



no difference between the two types of batteries before storage. However, it can be recognized that the battery (W) showed a remarkable internal impedance rise as compared with that of the battery (A) after storage.

[Experiment II]

The aforementioned inventive battery (A) and comparative battery (W) were each examined for discharge performance before and after storage. The results are shown in Fig. 2.

As can be seen in Fig. 2, the batteries (A) and (W) exhibited similar performance before storage. However, the battery (W) exhibited deteriorated performance as compared with the battery (A) after storage.

Second Example

The second example of the invention will be described in connection with Figs. 3 and 4.

[Example]

A battery was prepared in the same manner as in the inventive example of the first example except that as the electrolyte there was used one having lithium trifluoromethanesulfonate ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) dissolved in a mixture of propylene carbonate (hereinafter referred to as "PC"), GBL, SLF and DME (mixing ratio: 10 : 10 : 10 : 70 (by volume)) in a proportion of 1 mol/l.

The battery thus prepared will be hereinafter referred to as "battery (B)".

[Comparative Example]

A battery was prepared in the same manner as in the aforementioned first example except that as the electrolyte solvent there was used a 30 : 70 (by volume) mixture of PC and DME.

The battery thus prepared will be hereinafter referred to as "battery (X)".

[Experiment I]

The aforementioned inventive battery (B) and comparative battery (X) were each examined for cycle life performance. The results are shown in Fig. 3. Referring to experiment conditions, the battery was charged with a current of 2 mA for 3 hours, and then discharged with a current of 2 mA for 3 hours.

As can be seen in Fig. 3, the battery (B) exhibits an excellent cycle life performance as compared with the battery (X).

[Experiment II]

The aforementioned batteries (B) and (X) were each examined for discharge performance before and after storage. The results are shown in Fig. 4. The experiment conditions were the same as that of Experiment I in the aforementioned first example.

As can be seen in Fig. 4, the batteries (B) and (X) exhibited similar performance before storage. However, the battery (X) exhibited deteriorated performance as compared

with the battery (B) after storage.

### Third Example

The third example of the invention will be described in connection with Figs. 5 and 6. The present example and the following fourth example will be described with reference to non-aqueous electrolyte primary battery.

[Example]

Firstly, manganese dioxide which had been subjected to heat treatment at a temperature of from 350 °C to 430 °C was used as an active material. This active material, a carbon powder as an electrically-conductive material and a fluoro-resin powder as a binder were mixed at a weight ratio of 85 : 15 : 5. Subsequently, the mixture was pressured-molded, and then subjected to heat treatment at a temperature of from 250 °C to 350 °C to prepare a positive electrode. Separately, metallic lithium was punched to a predetermined size to prepare a negative electrode. Subsequently, the aforementioned positive electrode and negative electrode were received in a battery can made of a ferrite-based stainless steel (SUS430) into which an electrolyte was then injected. As the electrolyte there was used one having lithium perchlorate ( $\text{LiClO}_4$ ) dissolved in a mixture of PC, GBL, SLF and 1,3-dioxolane (hereinafter abbreviated as "DÖXL") in a proportion of 1 mol/l. The mixing ratio of PC, GBL, SLF and DÖXL was 20 : 10 : 10 : 60 by volume. The battery dimension comprises 20

mm in diameter and 2.5 mm in thickness.

The battery thus prepared will be hereinafter referred to as "battery (C)".

[Comparative Example]

A battery was prepared in the same manner as in Example except that as the solvent for the electrolyte there was used a mixture of PC and DOXL (mixing ratio: 40 : 60 (by volume)). The battery thus prepared will be hereinafter referred to as "battery (Y)".

[Experiment I]

The aforementioned inventive battery (C) and comparative battery (Y) were each examined for discharge performance. The results are shown in Figs. 5 and 6. Fig. 5 is a graph illustrating the discharge performance of the batteries which have been discharged immediately after assembly. Fig. 6 is a graph illustrating the discharge performance of the batteries which have been discharged after 3 months of storage at 60 °C since assembly. Referring to experiment conditions, the battery was discharged at a constant resistivity of 500  $\Omega$ .

As can be seen in Figs. 5 and 6, when discharged immediately after assembly, the two types of batteries exhibited similar performance. However, when discharged after storage, the battery (C) is recognized to have a remarkably enhanced performance as compared with the battery (Y). In other words, it is made obvious that the battery (C)

(Y). In other words, it is made obvious that the battery (C) undergoes little or no deterioration of performance even after prolonged storage at high temperatures.

[Experiment II]

The aforementioned batteries (C) and (Y) were each examined for change of internal impedance from before to after storage under the same conditions as in Experiment I above. The results are set forth in Table 2 below.

Table 2

Type of battery	Internal impedance of battery ( $\Omega$ )	
	Before storage	After storage
Battery (C)	10 to 13	11 to 15
Battery (Y)	10 to 13	17 to 24

As can be seen in Table 2 above, there can be recognized no difference between the two types of batteries before storage. However, it can be recognized that the battery (Y) showed a remarkable internal impedance rise as compared with that of the battery (C) after storage.

Fourth Example

The fourth example of the invention will be described in connection with Fig. 7.

[Example]

A battery was prepared in the same manner as in the inventive example of the aforementioned third example except that as the electrolyte there was used one having  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  dissolved in a mixture of EC, GBL, dimethyl sulfoxide (hereinafter abbreviated as "DMSO") and tetrahydrofuran

(hereinafter abbreviated as "THF") (mixing ratio: 20 : 10 : 10 : 60 (by volume)) in a proportion of 1 mol/l.

The battery thus prepared will be hereinafter referred to as "battery (D)".

[Comparative Example]

A battery was prepared in the same manner as in the aforementioned example except that as the electrolyte solvent there was used a mixture of EC, GBL and DME (mixing ratio: 20 : 20 : 60 (by volume)).

The battery thus prepared will be hereinafter referred to as "battery (Z)".

[Experiment]

The aforementioned inventive battery (D) and comparative battery (Z) were each examined for discharge performance at a constant resistivity of 500  $\Omega$  after 3 months of storage at 60°C. The results are shown in Fig. 7.

When discharged immediately after assembly, the two types of batteries showed similar performance (not shown). As shown in Fig. 7, however, when discharged after storage, the battery (D) is recognized to have a remarkable enhancement of performance as compared with the battery (Z).

As the cyclic carboxylic acid ester to be used in the invention there may be used butylene carbonate or the like besides EC and PC described above. As the lactone there may be used  $\beta$ -butyrolactone,  $\gamma$ -valerolactone or the like besides

GBL. As the solvent having S-O bond there may be used dimethylsulfone, dimethyl sulfite or the like besides DMSO and SLF.

The mixing ratio of these solvents varies somewhat depending on their kind but generally is preferably at least 5 vol-%.

Further, as described in the aforementioned examples, there is preferably incorporated a low boiling and low viscosity solvent such as DME and THF besides the aforementioned mixture of three components so far as the effect of the invention is not impaired depending on the kind and mixing ratio of these solvents.

#### Advantage of the Invention

As mentioned above, in accordance with the invention, the film formed on the surface of lithium is dense and is excellent in lithium ion conductivity. Accordingly, a battery provided with excellent discharge performance (charge and discharge performance in the case of secondary battery) and temperature characteristics as well as enhanced storage properties can be obtained.

In addition, in secondary batteries, the reaction of active lithium separated out during charge with the electrolyte can be inhibited, making it possible to exert an effect of enhancing the enhanced cycle life performance.

#### 4. Brief Description of the Drawings

Fig. 1 is a semi-sectional view illustrating a non-aqueous electrolyte secondary battery which is an embodiment of the invention;

Fig. 2 is a graph illustrating the discharge performance of the inventive battery (A) and the comparative battery (W) before and after storage;

Fig. 3 is a graph illustrating the cycle life performance of the inventive battery (B) and the comparative battery (X);

Fig. 4 is a graph illustrating the discharge performance of the inventive battery (B) and the comparative battery (X) before and after storage;

Figs. 5 and 6 each are a graph illustrating the discharge performance of the inventive battery (C) and the comparative battery (Y) wherein Fig. 5 illustrates the discharge performance of the batteries which have been discharged immediately after assembly and Fig. 6 illustrates the discharge performance of the batteries which have been discharged after 3 months of storage at 60°C since assembly; and

Fig. 7 is a graph illustrating the discharge performance of the inventive battery (D) and the comparative battery (Z).

1 ... Positive electrode; 2 ... Negative electrode; 3 ... Separator